


LADDERLIKE POLYTITANOXANE AND ITS PRODUCTION

Patent Number: JP1129032
Publication date: 1989-05-22
Inventor(s): MORI ATSUSHI; others: 03
Applicant(s): NIPPON SODA CO LTD
Requested Patent:  JP1129032
Application Number: JP19870285882 19871112
Priority Number(s):
IPC Classification: C08G79/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE:To obtain a ladderlike polytitanoxane which is soluble in various organic solvents and useful in the production of a TiO₂ film, high-purity fine TiO₂ particles, etc., by a sol-gel process, and has a ladderlike structure of a specified formula.

CONSTITUTION:A ladderlike polytitanoxane of formula I or II [wherein R is H or a 1-18C monovalent hydrocarbon group (provided that the number of R groups which are hydrogen atoms is not greater than 15% of all of the R groups), and n and m are each 1-80]. It can be obtained by hydrolyzing a tetraalkoxytitanium of formula III (wherein R' is a 1-18C monovalent hydrocarbon group) with 1.0-1.7mol, per mol of this compound, of water at a temperature of 20-90 deg.C, and distilling low-boiling matter from the mixture. Because of its solubility in an organic solvent, this polytitanoxane can be used as a starting material for the production of a TiO₂ film, high-purity fine TiO₂ particles and various titanates by a sol-gel process. Further, it is also useful as a material for the production of a ladderlike polytitanoxane derivative having substituents other than OH and alkoxy groups.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-129032

⑤ Int. Cl.⁴
C 08 G 79/00
// C 07 F 7/28

識別記号
NUR

庁内整理番号
8016-4J
B-8018-4H

④ 公開 平成1年(1989)5月22日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全10頁)

⑭ 発明の名称 ラダー状ポリチタノキサンおよびその製造方法

⑰ 特 願 昭62-285882

⑱ 出 願 昭62(1987)11月12日

⑲ 発 明 者 森 厚 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社機能製品研究所内
⑲ 発 明 者 会 沢 守 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社機能製品研究所内
⑲ 発 明 者 今 川 務 富山県高岡市向野本町300 日本曹達株式会社高岡工場内
⑲ 発 明 者 野 尻 正 次 富山県高岡市向野本町300 日本曹達株式会社高岡工場内
⑳ 出 願 人 日本曹達株式会社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号
㉑ 代 理 人 弁理士 横山 吉美

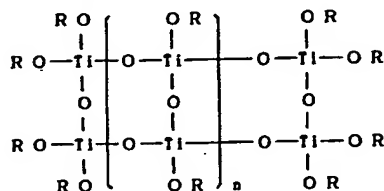
明 細 書

1 発明の名称

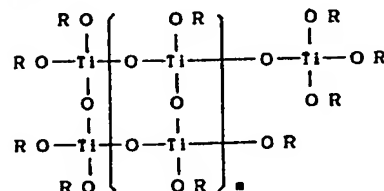
ラダー状ポリチタノキサン
およびその製造方法

2 特許請求の範囲

(1) 構造式



または、



で表され、式中のRが、水素原子および炭素数1～18の1価の炭化水素基よりなる群から選ばれた1種または2種以上(ただし、水素原子は、全

Rの15%を越えない。)であり、nおよびmが、1～80の正数であることを特徴とするラダー状ポリチタノキサン

(2) 一般式

Ti(OR')₄

(ここに、R'は、炭素数1～18の1価の炭化水素基の少なくとも1種を表す。)

で表されるテトラアルコキシチタンを、1.0倍モル以上1.7倍モル以下の水を用いて20～90℃の温度下において加水分解し、ついで低沸物を留去することを特徴とするラダー状ポリチタノキサンの製造方法

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ポリチタノキサンに係り、さらに詳しくは、ラダー状構造を有する新規ポリチタノキサンおよびその選択的な製造方法に関する。

本発明のポリチタノキサンは、有機溶剤溶解性であることから、その溶液をゾル-ゲル法による酸化チタン薄膜、高純度酸化チタン微粒子、各種

チタン酸塩等の製造原料として利用することができる。

また、ヒドロキシ基およびアルコキシ基以外の置換基を有するラダー状ポリチタノキサン誘導体の製造原料として、極めて有用である。

(従来の技術)

テトラアルコキシチタンを加水分解して得られるポリチタノキサンの構造として、鎖状構造や環状構造を推定する報告が種々なされているが(ソビエト科学アカデミー速報, 化学部門, p1045, (1968)、工業化学雑誌, 第58巻, 第1号, p36 ~ (1955)、ジャーナル・オブ・アメリカンケミカルソサイエティー, 81:4, 1720~(1965)、ネイチャー, Vol.188, 313~(1960)等参照)、ラダー状構造を有するポリチタノキサンおよびそれを選択的に製造する方法を記載した文献は知られていない。

(発明が解決しようとする問題点)

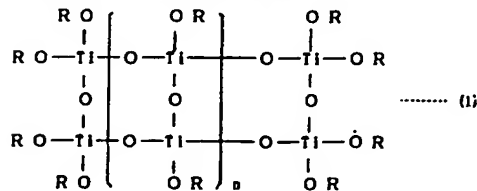
テトラアルコキシチタンを加水分解、縮重合して得られる有機溶剤可溶性のポリチタノキサンは、通常、下記一般式

ノキサンおよびその選択的な製造方法を提供することを、その目的とする。

(問題点を解決するための手段)

本発明者等は、前記目的を達成すべく鋭意研究した結果、通常の方法でテトラアルコキシチタンを加水分解した後、低沸物を留去して得られたポリチタノキサンが、分子量が20,000にも達するにも拘らず有機溶剤に可溶性であること、およびこのポリチタノキサンがラダー状構造を有する新規ポリチタノキサンであることを見出し、本発明を完成した。

本発明は、下記構造式(I)または(II)

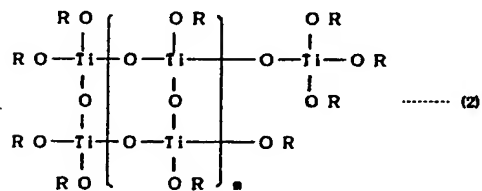


$(\text{R}'\text{O})_2\text{Ti}-[\text{O}-\text{Ti}(\text{OR}')_2]_n-\text{O}-\text{Ti}(\text{OR}')_2$ (ここに、R'は、1価の炭化水素基を表し、nは、1~20の正数である。)

で表される鎖状ポリチタノキサンであり、ゾル-ゲル法用の薬剤として広く使用されている。しかしながら、この鎖状ポリチタノキサンは、式中のnが大きくなるとゲル化し、有機溶剤に不溶となる。また、この鎖状ポリチタノキサンの溶液を用いゾル-ゲル法により酸化チタン薄膜を製造すると、テトラアルコキシチタン溶液を用いた場合よりは緻密な薄膜が得られるものの、その緻密度は電気・電子グレードや光学グレードとしては不十分である。

ゾル-ゲル法による酸化チタン薄膜の緻密度は、有機溶剤溶解性のさらに高分子量のポリチタノキサン、さらに好ましくは、 $-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-$ 結合密度の高いポリチタノキサンを用いることにより、向上可能と推定される。

本発明は、有機溶剤溶解性で $-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-$ 結合密度の高いラダー状構造を有する新規ポリチタ



で表されるラダー状ポリチタノキサンである。

本発明のラダー状ポリチタノキサンにおいて、前記構造式(I)および(II)中のRは、水素原子および炭素数1~18の1価の炭化水素基よりなる群から選ばれた1種または2種以上(ただし、水素原子は、全Rの15%を超えない。)であり、nおよびmが1~80の正数である。

炭素数1~18の1価の炭化水素基として、直鎖または分岐を有する飽和または不飽和の脂肪族炭化水素基、アルキル基またはアルコキシ基で置換されているもよい環状脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、アリル基などが挙げられ、さらに具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、i-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチ

ル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ドデシル基、ステアシル基等の脂肪族炭化水素基、フェニル基、メチルフェニル基、エトキシフェニル基、ベンジル基等の芳香族炭化水素基が例示できる。これらは、1種の単独でもよく、また、2種以上であってもよい。

また、Rとして水素原子を含有する場合には、水素原子は、全Rの15%を超えることはない。R中の水素原子が過大となると、ポリチタノキサン中の水素原子と炭化水素基とが反応してより複雑なポリマー構造をとるため、極めて不安定であり、かつ、有機溶媒に不溶性となる。

前記構造式(II)中のnおよび構造式(III)中のmは、ラダー状ポリチタノキサンの縮合度を表し、縮合度が1~80の範囲では、有機溶剤に可溶である。

本発明のラダー状ポリチタノキサンは、置換基Rの種類、縮合度等により異なるが、白色固体物質または粘稠な液体物質であり、各種の有機溶剤に可溶性である。

本発明のラダー状ポリチタノキサンは、下記一

水分解を行った後、常法によりエステル変換を行うことにより、目的とする置換基を有するラダー状ポリチタノキサンを得ることができる。

本発明において、前記テトラアルコキシチタンを常法により加水分解した後、要すればエステル変換を行い、ついで、溶剤、副生アルコール、未反応テトラアルコキシチタンなどの低沸物を、減圧下に留去する。加水分解反応は、加水分解により副生するアルコールと同一のアルコールを反応溶剤とし、さらに同一のアルコールに原料テトラアルコキシチタン1モルに対して水1.0~1.7モルを溶解した溶液を徐々に添加し、さらに加熱還流下に攪拌保持して熟成する。エステル変換反応は、ポリチタノキサン1モルに対してエステル変換を希望するモル数の目的とする1価の炭化水素基を有するアルコールを添加し、加熱還流下に攪拌保持することにより行う。

〔作 用〕

本発明は、前記構造式(II)または(III)で表されるラダー状構造を有することを特徴とする新規ポリチ

般式(III)

$\text{Ti}(\text{OR}')_4$ 。----- (III)

(ここに、R'は、炭素数1~18の1価の炭化水素基の少なくとも1種を表す。)

で表されるテトラアルコキシチタンを、1.0倍モル以上1.7倍モル以下の水を用いて20~90℃の温度下において加水分解し、ついで低沸物を留去することにより製造することができる。

一般式(III)中のR'として、前記構造式(II)および(III)中のRとして例示した炭素数1~18の炭化水素基が挙げられる。

ラダー状ポリチタノキサン合成の容易さを考慮すると、原料テトラアルコキシチタンとして、一般式(III)中のR'が炭素数1~6の低級アルキル基であるテトラアルコキシチタンを使用するのが好ましく、さらに好ましくは入手の容易なテトライソプロポキシチタンまたはテトラブトキシチタンを使用する。R'として、さらに大きな炭素数の炭化水素基を導入する場合には、R'が低級アルキル基であるテトラアルコキシチタンを用いて加

タノキサンである。

本発明のラダー状ポリチタノキサンは、前記したように分子量が、20,000にも達するに拘らず各種有機溶剤に可溶性である。この有機溶剤可溶性は、そのラダー状構造に起因するものと推定される。したがって、本発明のラダー状ポリチタノキサンは、有機溶剤に可溶性であり、かつ、分子中の-Ti-O-Ti-結合密度が、鎖状ポリチタノキサンに比較して大きいため、ゾル-ゲル法用のチタン原料として好適である。

また、本発明のラダー状ポリチタノキサンの製造方法において、ポリチタノキサンのラダー化は、テトラアルコキシチタンの加水分解反応後の低沸物の留去操作により進行するものと推定される。

〔実施例〕

本発明を、実施例および参考例によりさらに詳細に説明する。

ただし、本発明の範囲は、以下の実施例により何等限定されるものではない。

なお、以下の例中において、「部」および「%

は、断りのない限り重量基準である。

(1) ラダー状ポリチタノキサンの合成

(a) 試料 (T-1)

ポリチタノキサンイソプロポキシド

攪拌装置、温度計、加熱冷却装置および還流冷却機を備えた反応フラスコに、テトライソプロポキシチタン 284 g (1 モル) を仕込み、良く混合しながら 80℃ に加温保持した。この中に、水 18 g (1 モル) とイソプロパノール 270 g との混合溶液を徐々に添加した後、85℃ に昇温し還流下に 1 時間攪拌保持して反応を熟成した。

反応液を冷却後、ロータリーエバポレーターを用いて 50℃ × 2.0 Torr の条件で溶剤のイソプロパノールを留去し、さらに真空蒸留装置を用いて 120℃ × 0.1 Torr の条件で低沸物を留去し、白色固体物質 (A-1) 131 g を得た。

得られた白色固体物質の凝固点降下法で測定した分子量および元素分析値は、下記の通りであった。

(b) 試料 (A-2)

ポリチタノキサンプトキシド

攪拌装置、温度計、加熱冷却装置および還流冷却機を備えた反応フラスコに、テトラプトキシチタン 340 g (1 モル) を仕込み、良く混合しながら 70℃ に加温保持した。この中に、水 18 g (1 モル) と n-ブタノール 270 g との混合溶液を徐々に添加した後、85℃ に昇温し還流下に 1 時間攪拌保持して反応を熟成した。

反応液を冷却後、ロータリーエバポレーターを用いて 80℃ × 2~3 Torr の条件で溶剤の n-ブタノールを留去し、さらに真空蒸留装置を用いて 190~200℃ × 0.1 Torr の条件で低沸物を留去し、白色固体物質 (A-2) 165 g を得た。

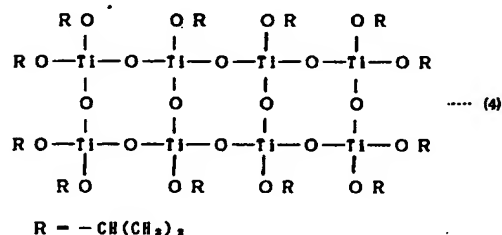
得られた白色固体物質の凝固点降下法で測定した分子量および元素分析値は、下記構造式 (5) で示すラダー状ポリチタノキサンの分子量および理論値と良く一致した。

	分子量	TiO ₂	-OCH(CH ₃) ₂
分析値	1.200	50.7%	56.6%
理論値	1.252	51.1%	56.6%

(TiO₂ は、灰化法による測定値)

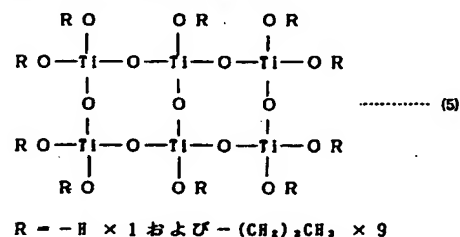
また、この白色固体物質を熱重量分析した結果、添付第 1 図 (a) に示すように、350℃ と 380℃ 付近の 2 個所に発熱ピークが認められ、350℃ 付近の 1 個所に発熱ピークが認められる従来法で合成したポリチタノキサン (第 1 図 (a) 参照) と異なるパターンを示した。

以上の結果より、得られた白色固体物質は、下記構造式 (4) で示すラダー状ポリチタノキサンと推定した。



	分子量	TiO ₂	-O(CH ₂) ₃ CH ₃
分析値	1.100	45.3%	62.7%
理論値	1.074	45.8%	62.8%

(TiO₂ は、灰化法による測定値)



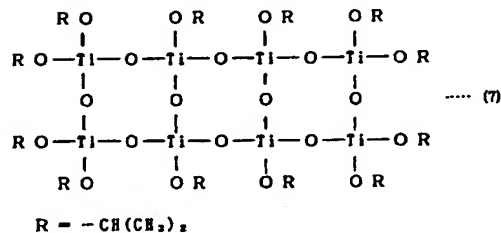
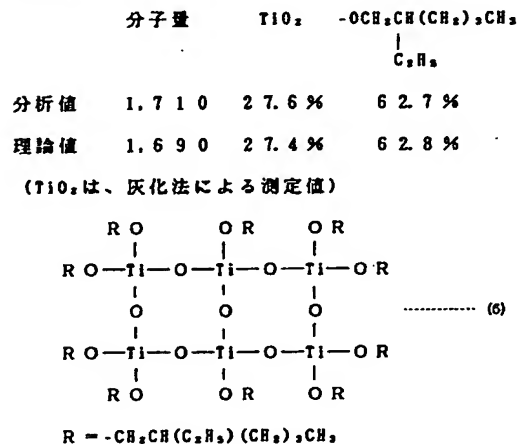
(c) 試料 (A-3)

ポリチタノキサン 2-エチルヘキソキシド

攪拌装置、温度計、加熱冷却装置および還流冷却機を備えた反応フラスコに、テトラ 2-エチルヘキソキシチタン 565 g (1 モル) を仕込み、良く混合しながら 80℃ に加温保持した。この中に、水 18 g (1 モル) と 2-エチルヘキサノール 270 g との混合溶液を徐々に添加した後、85℃ に昇温し還流下に 1 時間攪拌保持して反応を熟成した。

反応液を冷却後、ロータリーエバポレーターを用いて80℃×1 Torrの条件で溶剤の2-エチルヘキサノールを留去し、さらに真空蒸留装置を用いて150×0.1 Torrの条件で低沸物を留去し、白色固体物質(A-3) 2.33 gを得た。

得られた白色固体物質の凝固点降下法で測定した分子量および元素分析値は、下記構造式(6)で示すラダー状ポリチタノキサンの分子量および理論値と良く一致した。



(e) 試料(A-5)

ポリチタノキサンプトキシド

試料(A-2)の合成において、水およびブタノールの使用量を、水30.6 g (1.7モル)およびブタノール45.9 gに代えた以外には、試料(A-2)の合成と条件と同一の条件で反応および後処理を行い白色固体物質(A-5) 1.19 gを得た。

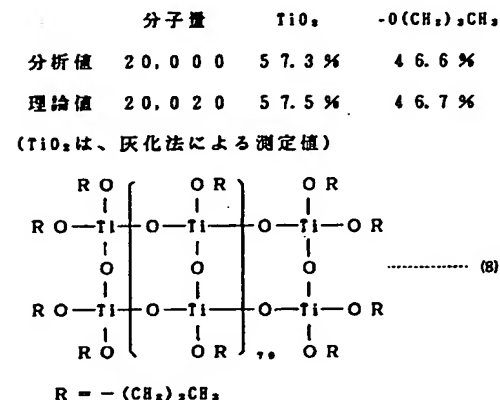
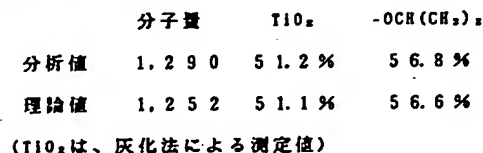
得られた白色固体物質の凝固点降下法で測定した分子量および元素分析値は、下記構造式(8)で示すラダー状ポリチタノキサンの分子量および理論値と良く一致した。

(d) 試料(A-4)

ポリチタノキサニソプロポキシド

試料(A-1)の合成において、水およびイソプロパノールの使用量を、水23.4 g (1.3モル)およびイソプロパノール35.1 gに代えた以外には、試料(A-1)の合成と条件と同一の条件で反応および後処理を行い白色固体物質(A-4) 1.51 gを得た。

得られた白色固体物質の凝固点降下法で測定した分子量および元素分析値は、下記構造式(7)で示すラダー状ポリチタノキサンの分子量および理論値と良く一致した。



(f) 試料(A-6)

ポリチタノキサニソプロポキシド

ジ(2-エチルヘキソキシド)

試料(A-1)のポリチタノキサニソプロポキシド1.200 g (1モル)を脱水イソプロパノール1200 gに溶解して試料(A-1)の合成に用いた反応装置に仕込み、攪拌下に2-エチルヘキサノール260 g (2モル)を徐々に添加した。添加終了後、80℃に昇温し2時間反応を継続した。ついで、ロータリーエバポレーターを用

い50℃×20Torrの条件でイソプロパノールおよび低沸物を留去し、白色固体物質(A-6)を得た。

得られた白色固体物質の凝固点降下法により測定した分子量は、1,340であり、また、回収したイソプロパノールは、1,320.5gであった。

得られた白色固体物質の分子量は、試料(A-1)のイソプロボキシ基の2個が、2-エチルヘキソキシ基で置換したポリチタノキサニソプロボキシド(2-エチルヘキソキシド)の理論分子量1,340と良く一致した。

(d) 試料(A-7)

ポリチタノキサニステアロキシド

試料(A-1)のポリチタノキサニソプロボキシド1,200g(1モル)を脱水イソプロパノール1200gに溶解して試料(A-1)の合成に用いた反応装置に仕込み、攪拌下にステアリアルアルコール3,240g(12モル)を徐々に添加した。添加終了後、80℃に昇温し2時間反応を継続した。ついで、ロータリーエバポレーターを

反応液を冷却後、ロータリーエバポレーターを用いて80℃×2~3Torrの条件で低沸物を留去し、さらに真空蒸留装置を用いて190~200℃×0.5~1.0Torrの条件で蒸留を行い、缶残として白色固体物質(A-8)296gを得た。

得られた白色固体物質の凝固点降下法で測定した分子量は、2,300であった。また、得られた白色固体物質をイソプロパノールに溶解し、希アンモニア水を加えて50℃に加熱し、分解生成したイソプロパノールおよびn-ブタノールをガスクロマトグラフにより分析した結果、イソプロパノール/n-ブタノール(モル比)=52/48であった。

以上から、この白色固体物質(A-8)は、ラダー状ポリチタノキサニソプロボキシドと推定した。

(ii) 試料(A-9)

ポリチタノキサニソプロボキシド

試料(A-1)合成に用いた反応装置に、テトライソプロボキシチタン284g(1モル)を仕

用い50℃×20Torrの条件でイソプロパノールおよび低沸物を留去し、粘潤な白色液体物質(A-7)を得た。

得られた白色液体物質の凝固点降下法により測定した分子量は、3,700であり、また、回収したイソプロパノールは、1,920gであった。

得られた白色固体物質は、その分子量が、試料(A-1)のイソプロボキシ基の全部が、ステアロキシ基で置換したポリチタノキサニステアロキシドの理論分子量3,720と良く一致した。

(iv) 試料(A-8)

ポリチタノキサニソプロボキシドブトキシド

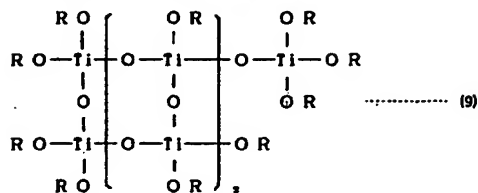
試料(A-1)合成に用いた反応装置に、テトライソプロボキシチタン284g(1モル)およびテトラブトキシチタン340g(1モル)を仕込み、攪拌、混合しながら70℃に加熱保持した。この中に、水36g、イソプロパノール270gおよびn-ブタノール270gの混合溶液を徐々に添加し、添加終了後85℃に昇温し運流下に1時間攪拌保持して反応を熟成した。

込み、攪拌、混合しながら70℃に加熱保持した。この中に、水21.6g(1.2モル)、イソプロパノール270gとの混合溶液を徐々に添加した後、85℃に昇温し運流下に1時間攪拌を保持して反応を熟成した。

反応液を冷却後、ロータリーエバポレーターを用いて50℃×20Torrの条件で溶媒のイソプロパノールを留去し、さらに真空蒸留装置を用いて、120×0.1Torrの条件で低沸物を留去し、白色固体物質(A-9)159gを得た。

得られた白色固体物質の凝固点降下法で測定した分子量は、および元素分析値は、下記構造式(9)で示すラダー状ポリチタノキサンの分子量および理論値と良く一致した。

	分子量	TiO ₂	-OCH(CH ₃) ₂
分析値	1435	50.6%	58.6%
理論値	1429	50.4%	57.8%

(TiO₂は、灰化法による測定値)R = -CH(CH₃)₂

(U) 比較試料 (C-1)

試料 (A-1) の合成において、水の添加量を 18 g (1 モル) から、32.4 g (1.8 モル) に代えた以外には、試料 (A-1) と同一の条件で反応を行った結果、熟成過程でゲル化し、それ以上の反応を継続できなかった。

得られたゲル状物質は、イソプロパノール等のアルコール系溶剤、トルエン等の芳香族系溶剤の何れにも溶解しなかった。

(V) 比較試料 (C-2)

試料 (A-1) の合成において、水の添加量を 18 g (1 モル) から、10 g (0.55 モル) に代えた以外には、試料 (A-1) と同一の条件で反応および後処理を行い、粘稠な液状物質を (C-2) を得た。

得られた液状物質の分子量は 729 であり、鎖状ポリチタノキサンイソプロポキシドの理論分子量 728 と良く一致した。

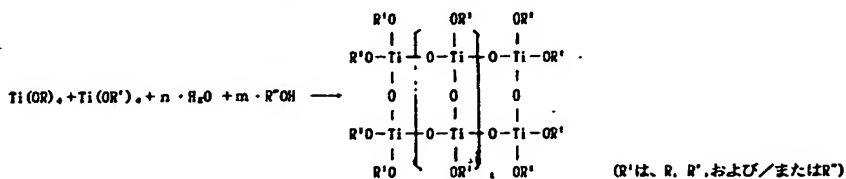
(2) 熱重量分析

前記第 (U) 項で合成したラダー状チタノキサン (A-1) ~ (A-9) および比較試料 (C-1) ならびに (C-2) の各 14 mg を秤取し、示差熱走査熱量計 (RTG-DTA, 理学電機製) を用い、N₂ 気流中において昇温速度 20 °C/分の条件で熱重量分析を行った。

各試料の吸熱および発熱ピーク温度を第 1 表中に示す。

また、試料 (A-1)、比較試料 (C-2) および原料テトライソプロポキシチタンの熱重量分析曲線を、添付第 1 図に示す。

第 1 表



番 号	試 料 番 号	合 成 原 料					製 品		熱重量分析 (ピーク℃)				溶 剤 溶 解 性		備 考
		R	R'	R''	n	m	4	分子量	発 熱	発 熱	吸 熱	トルエン	酢酸エチル		
実 施 例	1--a	A-1	i-C ₃ H ₇ -	—	—	1.0	—	2	1,200	355	380	275	溶 解	溶 解	
	1--b	A-2	n-C ₄ H ₉ -	—	—	1.0	—	1	1,100	350	375	270	溶 解	溶 解	
	1--c	A-3	CH ₃ (CH ₂) ₃ CHCH ₃ -	—	—	1.0	—	1	1,710	373	389	292	溶 解	溶 解	
	1--d	A-4	i-C ₃ H ₇ -	—	—	1.3	—	2	1,290	356	382	282	溶 解	溶 解	
	1--e	A-5	n-C ₄ H ₉ -	—	—	1.7	—	70	20,000	395	410	310	溶 解	溶 解	
	1--f	A-6	i-C ₃ H ₇ -	—	CH ₃ (CH ₂) ₃ CHCH ₃ -	1.0	2.0	2	1,340	356	383	283	溶 解	溶 解	
	1--g	A-7	i-C ₃ H ₇ -	—	C ₁₀ H ₂₁ -	1.0	12.0	2	3,700	380	392	295	溶 解	溶 解	
	1--h	A-8	i-C ₃ H ₇ -	n-C ₄ H ₉ -	—	2.0	—	5	2,300	373	389	292	溶 解	溶 解	
	1--i	A-9	i-C ₃ H ₇ -	—	—	1.2	—	3	1,435	356	382	277	溶 解	溶 解	
比 較 例	1--j	C-1	i-C ₃ H ₇ -	—	—	1.8	—	—	—	—	—	—	不溶解	不溶解	反応中ゲル化
	1--k	C-2	i-C ₃ H ₇ -	—	—	0.55	—	(4)	729	355	—	280	溶 解	溶 解	鎖状4量体

(3) 有機溶媒に対する溶解性

前記第(1)項で合成したラダー状チタノキサン(A-1)～(A-9)および比較試料(C-1)ならびに(C-2)の各0.5gを秤取し、20℃のトルエンおよび酢酸エチル100gに添加して攪拌し、溶剤溶解性を調べた。

各試料および比較試料の有機溶剤溶解性を、第1表中に示す。

(4) 加水分解水量と分子量(縮合度)

前記第(1)項(4)試料(A-4)ポリチタノキサンプトキシドの合成において、テトラプトキシチタン1モルに対する加水分解水量を0.5～1.7モルの範囲で変化させ、それ以外は試料(A-4)と同一の条件で反応および後処理を行い白色油状物質または白色固体物質を得た。

得られた各物質の分子量を凝固点降下法で測定し、分子量と加水分解水量の関係を求めた。

得られたポリチタノキサンプトキシドの分子量と使用した加水分解水量の関係を、添付第2図に示す。

粘度を、B-L型粘度計(東京計器製)を用いて測定した。

各試料の粘度を、第2表に示す。

第2表

番号	試料番号	薄膜形成用組成物粘度(cP)	T i O ₂ 薄膜	
			膜厚(μm)	屈折率
1	A-1	50	1,000	2.17
2	A-2	40	1,050	2.18
3	A-3	140	1,020	2.22
4	A-4	85	1,010	2.21
5	A-5	420	1,060	2.18
6	A-6	70	1,020	2.10
7	A-7	120	1,010	2.12
8	A-8	90	1,000	2.18
9	A-9	106	1,020	2.19
10	C-3	5	1,020	2.20

番号10は、比較応用例

(5) 酸化チタン薄膜の製造(応用例1)

(a) 酸化チタン薄膜形成用組成物の調製

前記第(1)項で合成したラダー状ポリチタノキサン:試料(A-1)～(A-9)のそれぞれを、イソプロパノール50%、酢酸エチル40%およびアセチルアセトン10%の混合溶液に溶解し、TiO₂に換算した濃度が5%の酸化チタン薄膜形成用組成物:(B-1)～(B-9)を調製した。

また、テトライソプロポキシチタン56.8g、エタノール2.87gおよび70%乳酸51.4gを試料(A-1)の合成に用いた反応容器に仕込み、室温で均一に混合した後、70℃に昇温し2時間攪拌保持してテトライソプロポキシチタンと乳酸との反応生成物を得た。この溶液に28%アンモニア水を添加してpH7.0に調整し、TiO₂換算濃度5%の比較用の酸化チタン薄膜形成用組成物:(C-3)を調製した。

(b) 粘度測定

前記(b)項で調製した酸化チタン薄膜形成用組成物:(B-1)～(B-9)および(C-3)の

(c) 酸化チタン薄膜の形成

良く洗浄した50mm×100mm×1.1mmのソーダライムガラス基板を、前記調製した酸化チタン薄膜形成用組成物:(B-1)～(B-9)および(C-3)のそれぞれに浸漬し、20～50cm/分の一定速度で引き上げて塗布した後、150℃の温度に10分間保持して乾燥し、ラダー状ポリチタノキサンまたはテトライソプロポキシチタンと乳酸との反応生成物の皮膜を、ガラス基板上に形成した。

ついで、これらのガラス基板を、500℃の温度に保持した電気炉内に30分間保持して焼成しガラス基板上にTiO₂薄膜を形成した。

(d) 屈折率の測定

前記製造したTiO₂薄膜付きガラス基板の可視光域の屈折率を、自記分光光度計(日立製作所製・340型)を用いて測定した。

TiO₂薄膜の厚さおよび500nmにおける屈折率を第2表中に示す。

(6) ラダー状ポリチタノキサン誘導体の合成
(応用例2)

(a) ポリチタノキサンイソプロポキシド
ジイソステアレート

ラダー状ポリチタノキサン：試料(A-1) 1, 200 g (1モル) を、脱水イソプロパノール1, 200 g に溶解し、試料(A-1)の合成に用いた反応装置に仕込み、攪拌下にイソステアリン酸568 g (2モル) を徐々に添加した。発熱が起こり約60℃に昇温して発熱が納まった。さらに、反応液を80℃に加熱保持して2時間反応を継続した後、イソプロパノールおよび低沸物を50℃×20 Torrの条件で留去し、反応生成物を得た。

得られた反応生成物を、赤外線吸収スペクトル分析(IR分析)した結果、原料のイソステアリン酸のカルボキシルに基づく $1,780\text{ cm}^{-1}$ の吸収が消失し、アシルオキシ基に基づく $1,680\text{ cm}^{-1}$ の吸収が認められた。

以上のIR分析の結果から、得られた反応生成物は、ラダー状ポリチタノキサン：試料(A-1)

と推定した。

この誘導体も、高分子物質-無機物質系の複合材料の無機物質の表面処理剤として有用である。

(発明の効果)

本発明のラダー状ポリチタノキサンは、前記実施例に示したように、高分子量であるにもかかわらず各種の有機溶剤に可溶性のポリチタノキサンである。したがって、応用例に示したように、酸化チタン薄膜形成用組成物の主成分として、また、高分子物質-無機物質系の複合材料の無機物質の表面処理剤として有用な誘導体の製造原料として有用な新規なポリチタノキサンである。

本発明は、ゾル-ゲル法による酸化チタン薄膜形成用として、また、誘導体に製造原料として有用な新規な構造を有するラダー状ポリチタノキサンおよびその製造方法を提供するものであり、その産業的意義は、極めて大きい。

4 図面の簡単な説明

(1) 第1図 熱重量分析曲線

(a) 実施例第(1)項(a)で合成した試料(A-1)

のイソプロポキシ基の2個が、イソステアロイルオキシ基と置換したラダー状ポリチタノキサン誘導体・ポリチタノキサンイソプロポキシドジイソステアレートと推定した。

この誘導体は、高分子物質-無機物質系の複合材料の無機物質の表面処理剤として有用である。

(b) ポリチタノキサン-n-ブトキシド
ジブチルフォスフェート

ラダー状ポリチタノキサン：試料(A-2) 1, 100 g (1モル) を、脱水n-ブタノール1, 100 g に溶解し、試料(A-1)の合成に用いた反応装置に仕込み、攪拌下にジブチルリン酸210 g (1モル) を徐々に添加した。発熱が起こり約60℃に昇温して発熱が納まった。さらに、反応液を80℃に加熱保持して2時間反応を継続した後、イソプロパノールおよび低沸物を50℃×20 Torrの条件で留去し、反応生成物を得た。

得られた反応生成物は、IR分析の結果から、ラダー状ポリチタノキサン誘導体・ポリチタノキサン-n-ブトキシドジブチルフォスフェートと

(b) 実施例第(1)項(U)で合成した比較試料
(C-2)

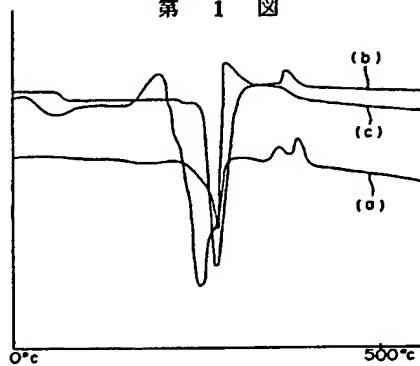
(c) 原料テトライソプロポキシチタン

(2) 第2図 実施例第(4)項で得られた加水分解
水量と分子量との関係曲線

特許出願人 (430) 日本曹達株式会社

代理人 (7125) 横山 吉 美

第 1 図



分子量
 $\times 10^3$

第 2 図

